

(19) 日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-316988

(P2001-316988A)

(43) 公開日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページ数 (参考)
D 0 6 P 5/00		D 0 6 P 5/00	A
B 0 1 D 11/00		B 0 1 D 11/00	
B 0 1 J 3/00		B 0 1 J 3/00	A
D 0 6 B 1/04		D 0 6 B 1/04	
19/00		19/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数17 O L 外国語出願 (全 20 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-34888(P2001-34888)	(71) 出願人	592138112
(22) 出願日	平成13年2月13日 (2001.2.13)		ストルク・プラバント・ペー・ペー オランダ国、5931・アー・エヌ・ボックス メール、ウィム・デ・コルプエルストラ ート・43・アー
(31) 優先権主張番号	1 0 1 4 3 9 5	(72) 発明者	ウィルヘルムス・ヨハンネス・テオドル ス・フューヘレナス オランダ国、5995・イクス・ゾー・ケツセ ル、ケーフェルベルホフ・8
(32) 優先日	平成12年2月16日 (2000.2.16)	(74) 代理人	100062007
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		弁理士 川口 義雄 (外2名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 超臨界流体中において繊維材料を染色する方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 1種類以上の繊維反応性分散染料を用いて、セルロース、羊毛又は絹の1種類以上を含む広範な繊維材料を染色して、水中で染色する水溶性の反応性染料と同等以上の色彩堅牢度及び洗濯堅牢度が得られる単純安価な方法を提供する。

【解決手段】  $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、エタン、プロパン又はそれらの混合物のような超臨界又はほぼ臨界の流体中において1種類以上の繊維反応性分散染料で繊維材料を染色する方法において、繊維材料は絹、羊毛及びセルロース、それらの組合せ、及びそれらの1つ以上と例えばポリエステル及び/又はポリアミドのような合成繊維との組合せから成る群より選択され、流体の相対湿度は、染色中に10%~100%である方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超臨界又はほぼ臨界の流体中において1種類以上の繊維反応性分散染料で繊維材料を染色する方法であって、前記繊維材料が、絹、羊毛及びセルロース、それらの組合せ、及びそれらの1つ以上と合成繊維との組合せから成る群より選択され、前記流体の相対湿度が染色中に10%～100%である前記方法。

【請求項2】 前記流体の相対湿度が、染色中に50%～100%である請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記流体の相対湿度が、染色中に約75%である請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記超臨界流体が、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、エタン、プロパン又はそれらの混合物から選択される請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記流体の相対湿度を、前記超臨界流体に対して水性給湿剤を加えることによって調節する請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記流体の相対湿度を、前記超臨界流体から水分を抽出することによって調節する請求項1に記載の方法。

【請求項7】 染色する前に、前記繊維材料を予備給湿するための給湿工程を、水性給湿剤を用いて行う請求項1に記載の方法。

【請求項8】 前記水性給湿剤が、染料に関する繊維の接触性を増大させるための助剤を含む請求項5に記載の方法。

【請求項9】 前記助剤が、メラミン、尿素又はチオジエチレングリコールから選択される請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記水性給湿剤が、前記反応性分散染料と前記繊維材料との間の反応を促進するための反応促進剤を含む請求項5に記載の方法。

【請求項11】 前記反応促進剤が、ヒリジン又はアンモニウム塩から選択される請求項10に記載の方法。

【請求項12】 前記水性給湿剤が、アミン化剤を含む請求項5に記載の方法。

【請求項13】 前記染色を、20℃～220℃の温度で、好ましくは90℃～150℃の温度で行う請求項1に記載の方法。

【請求項14】 前記染色を、 $5 \times 10^6 \sim 5 \times 10^7$  Pa (50～500バール)の圧力で、好ましくは $2 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7$  Pa (200～300バール)の圧力で行う請求項1に記載の方法。

【請求項15】 超臨界又はほぼ臨界の流体中で繊維材料を染色するための装置であって、前記装置が、染色しようとする繊維材料を保持するための圧力容器と、前記流体を前記圧力容器に供給するための手段とを含み、また前記流体の相対湿度を調節するための調節手段も備えている前記装置。

【請求項16】 前記調節手段が、水分を供給するため

の供給手段を含む請求項15に記載の装置。

【請求項17】 前記調節手段が、前記超臨界流体から水分を抽出するための手段を含む請求項15に記載の装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、超臨界又はほぼ臨界の流体中において1種類以上の繊維反応性分散染料で繊維材料を染色する方法に関するものであり、当該繊維材料は、絹、羊毛及びセルロース、それらの組合せ、及びそれらの1つ以上と合成繊維との組合せから成る群より選択される。

## 【0002】発明の背景

羊毛及び羊毛含有布帛 (fabric) を染色するためのこのタイプの染色法は、DWI Reports 122 (1999) における論文 "Wolle Färben ohne Wasser. Möglichkeiten und Grenzen überkritischer Fluide" により公知である。前記論文では、水による超臨界二酸化炭素の改質により、超臨界流体では、従来の羊毛染料の溶解度が増加し、染色を著しく増大させるが、100℃を超える染色温度で繊維が損傷することが記載されている。温度を上昇させることは、染色速度を速めるためには望ましい。繊維反応性分散染料には溶解度が低い(低過ぎる)という問題は無い。繊維反応性分散染料の最も重要な利点は、摩擦に対する洗濯堅牢度及び耐久度が良好なことである。

【0003】超臨界流体中における繊維材料の染色は、それ自体、DE-A1-39 06724 により既に公知である。DE-A1-39 06724 によるこの公知の方法では、1種類以上の染料を含む超臨界流体を、処理しようとする繊維基材 (textile substrate) の上及び中に流す。この場合、流体のタイプは、染料のタイプと繊維材料のタイプとによって決定される染色システムの関数として選択する。極性染色システム用に、任意に改質された極性(双極性)超臨界流体又はそれらの混合物、例えば水溶性反応性染料、酸性染料及び塩基性染料を選択する。超臨界二酸化炭素の極性を変化させるための改質剤の一つの例は水であり、それにより、用いられる染料は超臨界流体中においてより多く溶解する。非極性流体は、非極性染色システム、例えば分散染料システムのために用いる。非極性繊維及び極性繊維の双方を含む故に、異なるタイプの染料を用いて染色する繊維材料に関しては、当該材料を複数の工程で染色する方法がDE-A-39 06724 で提案されており、その各工程では、1つのタイプの繊維にとって適当な、染料と超臨界流体とのシステムを用いる。非極性超臨界流体としてのCO<sub>2</sub>は、DE-A1-43 32219 にも記載されているように、分散染料を用いてポリエステル及びアセテートの合成繊維から製造された繊維材料を染色するのに良好な結果を与え

る。二酸化炭素は、繊維材料の疎水性繊維、例えば上記ポリエステル繊維及びアセテート繊維に溶解し、その結果これらの繊維は膨潤し（この効果が説明されているE P-B1-0 222 207を参照されたい）、分散染料の吸収が向上する。しかしながら、上記技術は、従来の水溶性の酸もしくは反応性染料、又は分散染料と共に、例えば羊毛繊維、絹繊維及びセルロース（綿、ビスコース）繊維のような親水性繊維に関しては容易に用いることができない。羊毛、絹又はセルロースを含む、所望ならば、それらと共に例えばポリアミド繊維又はポリエステル繊維のような合成繊維を含む繊維材料を染色することを可能にするために、超臨界二酸化炭素中において分散染料で染色する前に、当該繊維材料を疎水性仕上剤（「Ausrüstmittel」）で予備処理することが、上記DE-A1-43 32 219において提案されている。その予備処理は、繊維材料を仕上剤溶液と接触させ（所望ならば加熱する）、その後、疎水性仕上剤が当該繊維を硬化させるか又は架橋させるような条件下で、予備処理された繊維材料を完全にプレス及び乾燥させることによって、分離工程として行った。また、仕上剤による予備処理は、超臨界CO<sub>2</sub>雰囲気のアートクレープにおいて直接行っても良い。しかしながら、そのようにして予備処理し染色された繊維材料の摩擦に対する洗濯堅牢度及び耐久度は、必要とされる堅牢度及び水中に溶解させた従来の酸又は反応性染料によって達成できる堅牢度に比べて低い。この短所はDE-A1-44 22 707に記載されている。なお、前記出願では、酸及びアルカリ染料は共有結合を形成せず、ずっと弱いイオン結合を形成することも指摘されている。このタイプの染料で染色された紡織繊維（textile）をすすぐ又は洗うとき、紡織繊維に対する染料の固定が弱いために、汚染が放出される。この後者の出願に記載されている染色法にしたがって、超臨界CO<sub>2</sub>中で繊維反応性分散染料でセルロース含有基材を染色するために、当該基材を、アミノ基を含む化合物で予め改質する。その結果、摩擦に対して良好な洗濯堅牢度及び耐久度を有する斑の無い色彩堅牢性の色彩が得られる。用いられる繊維反応性分散染料は、繊維反応性基の他に、染料を水に可溶性にする基をまったく含んでいない染料であり、また当該繊維反応性基それ自身が染料を水溶性にする基ではなく又は当該基を含んでいない。一般的に、用語「繊維反応性」とは、例えばセルロースのヒドロキシル基と、又は羊毛及び絹、例えばポリアミドのような合成繊維のアミノ基及びチオール基と、及びアミノ処理されたセルロースと反応し共有結合を形成することができる分子部分を指している。したがって、染料は、繊維と反応し、染料と繊維との間に共有結合が形成される。このタイプの繊維反応性分散染料は、化学的構造に基づいて、セルロース及びポリエステル材料中に十分に固定される。しかしながら、ポリエステル材料にお

ける染料の固定は、膨潤したポリエステル繊維中への染料の浸透によるものであり、染色工程の最後に膨潤が排除されるときに、染料は繊維中に機械的に「定着（anchored）」される。DE-A1-44 22 707の実施例に記載されている方法では、綿含有布帛を、EP-A1-0 546 476によって公知の手順にしたがって予備処理し、次に硬化させ、その後、染料及び大量の固体CO<sub>2</sub>が配置されているオートクレープ中で超臨界染色を行う。

【0004】現在、異なる材料から構成される、例えば、純粋な天然材料、例えば綿80%に絹もしくは羊毛20%、又はこのタイプの天然繊維材料と、例えばポリエステル及びポリアミドのような合成繊維材料との組合せから構成される、多くの繊維材料が求められ開発されている。

【0005】而して、超臨界流体中で繊維材料を染色する方法を向上させ及び/又は単純化することに関するニーズ、特に、天然繊維を含む混紡繊維材料、とりわけセルロース（綿、ビスコース）をベースとする混紡繊維材料に関するニーズが依然として存在していることを見出した。

【0006】本発明の目的は、1種類以上の繊維反応性分散染料を用いて、繊維材料であるセルロース、羊毛又は絹の少なくとも1種類を含む広範な材料を染色して、水中で染色するために通常用いられる反応性染料によって達成される色彩堅牢度及び洗濯堅牢度に匹敵する又はより良好な前記堅牢度が得られる比較的単純で安価な方法を提供することである。

【0007】発明の概要  
本発明にしたがって、上記目的のために、導入部分で説明したタイプの方法は、流体の相対湿度が染色中は10%~100%であることを特徴とする。

【0008】超臨界流体という用語は、圧力及び/又は温度が、問題となっている流体の特性である臨界圧力及び/又は臨界温度を超えている流体を意味していると理解される。おそらく用いることができる超臨界流体の例としては、特にCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、例えばエタン及びプロパンのような低級アルカン、及びそれらの混合物が挙げられる。実際には、爆発限界及び毒性値も当該流体の組成物では重要である。

【0009】本発明による染色法は、超臨界又はほぼ臨界の条件下で行う。これは、繊維材料に対して繊維処理組成物を施する連続プロセスが開示されているWO 97/17431に反する。そこでは、例えば反水性水溶性C1染料のような繊維処理組成物を超臨界流体中に溶解させるが、施用それ自体は大気条件下で行う。

【0010】本発明による方法を実行するとき、超臨界流体中に大量の水が存在し残っていることが保証される。その結果として、当該流体の相対湿度は10%~100%であり、100%とは超臨界流体における水の最大の

分子溶解度を示している。当該流体が10%未満である場合、天然繊維材料は乾燥し過ぎであって、その結果、染料の吸収は望ましいものではない。乾燥CO<sub>2</sub>は、繊維材料中に自然に存在する水分のいくらかを抽出できるので、繊維が染料を受容し難くなり、その結果として繊維は染色されないか又はほんのわずかに染色されることも見出した。種々の繊維材料に関する自然状態の標準的な含水率は、乾燥繊維基材を基準として、大体：

羊毛	14.5重量%
綿	11.0重量%
ビスコース	13.5重量%
絹	10.5重量%
ポリエステル	0.5重量%
ポリアミド	4.0重量%

である。

【0011】これらの含水率は、以下の式：

$$\text{含水率}(\%) = (m_w - m_d / m_d) \times 100\%$$

【式中、普通の気候条件下において(T=20°C±2°C及び相対湿度65%±2%)、m<sub>w</sub>は湿った又は湿潤した状態にある繊維材料の質量であり、m<sub>d</sub>は乾燥状態にある繊維材料の質量である】にしたがって乾燥繊維材料の重量を基準として。

【0012】流体の相対湿度が100%超のときに染色を行う場合、システム中に遊離水が存在し、それによって繊維材料中に／繊維材料上に環が形成されるかもしれない。繊維材料上には(極性)液体膜も存在しているかもしれない。それにより非极性染料の移動が難しくなる。

【0013】染料中に、流体の相対湿度を10%~100%に保つと、繊維材料は充分に湿ったままであるので、染料の吸収にとって充分に都合が良い状態が確実に維持される。更に、水を有する綿は、乾燥綿に比べて染料を固定するためのより強力な求核反応物(nucleophilic reagent)を形成すると考えられる。

【0014】摩擦に対する良好な洗濯堅牢度及び耐久度を得る必要がある場合は、染料の良好な固定が必須である。このために、固定は、染料の反応性基と繊維との間の求核反応によって行わなければならない。そのために反応水分(reaction moisture)が必要とされ、当該反応により繊維材料の繊維に対して染料が共有結合される。

【0015】当該方法が臨界でない間は、流体の相対湿度を10%~100%に設定し維持する。その方法としては、超臨界流体中への水の注入、水による繊維材料の予備処理、及び補助器具、例えばモレキュラーシープ又は凝縮器による水の抽出が挙げられる。相対湿度は容量計を用いて測定することができる。

【0016】好ましい態様の説明

相対気体湿度は、有利には50%~100%であり、更に好ましくは60%であり、特に好ましくは約75%で

ある。流体の相対湿度が約75%であるとき、染色及び固定を目的として綿及び絹を染色するには有利であることがわかった。羊毛及びビスコースを染色するために、流体の相対湿度は、有利には60%~100%であるが、固定のためには、同じく約75%の相対湿度が好ましい(T=11.5°C及びp=26.0バール)。

【0017】絹と羊毛の非常に良好な固定は、本発明による方法によって達成され、染料の95%~99%は共有結合される。

【0018】セルロース含有繊維材料に対して、本発明による方法で用いられる繊維反応性分散染料が良好に固定されるためには、例えば上記DE-A1-44 22 707に記載されているように(染色前に基材を改質する)、染色前にセルロースの反応性基を改質すると有利である。綿の改質に関する更に一般的な説明は、R. B. M. Holwegらによる"Reactive cotton", 18th IFATCC Congress 1999, Copenhagen, 8-10 September 1999, pp. 58-64に記載されている。この改質のために、いわゆるアミン化剤を用いる。当該アミン化剤は、共有結合によってセルロース繊維と反応して当該繊維に対して固定されるアミノ基を含む。CO<sub>2</sub>中で使用するために、繊維反応性分散染料の反応性基と反応することができ、共有結合を形成する第一アミノ基及び／又は第二アミノ基を有するアミン化剤を用いることは普通のことである。このタイプの薬剤の一つの例は、セルロース繊維に対して第二アミノ基を与える、Clariantから市販されている脂肪族ポリアミンである。また、これらのアミン化剤は、US-A-1779 970に記載されているように小さな分子であっても良い。

【0019】厳密に言えば、超臨界流体が繊維材料中に存在している場合、超臨界流体が合成繊維中に溶かされているので、これらの材料は、染料について比較的大きな接触性を既に有しているので、例えばポリエステル繊維及びポリアミド繊維のような合成繊維に関して、当該流体の相対湿度を10%~100%に保つ必要は無いと理解される。本発明による方法を用いてポリエステルを染色するとき、染色又は固定に関して、容認できない否定的な結果は得られないことがわかった。このように、天然繊維と合成繊維との組合せから構成されている繊維材料を、即時に且つ同じ条件下で、特に同じ流体及び同じ染料で染色することは可能である。

【0020】セルロースに関して、流体の望ましい相対湿度は、染色する前に、水性給湿工程に繊維材料を予備給湿するための給湿工程に当該繊維材料を晒すことによって、有利に設定される。水性給湿工程、例えば水であっても良く、所望ならば添加剤を加える。

【0021】給湿工程は、例えば、繊維材料を水性給湿剤の浴に通し、次に所望の含水率が達成されるまで当

該材料を絞るパディング法（フーラー）を用いて行っても良い。

【0022】水性給湿剤は、少なくとも1種類の助剤を含んでも良い。特に、当該給湿剤は、染料繊維材料の繊維の接触性を向上させる、例えば好ましいメラミン、尿素又はチオジエチレングリコールのような1種類以上の薬剤を含んでも良い。

【0023】給湿剤で用いられると考えられる別の助剤は、反応性分散染料と繊維材料との反応を促進するための反応促進助剤である。これらの助剤の例としては、特に、ヒリジン又はアンモニウム塩が挙げられる。これらの反応促進剤は、しばしば、第三及び第四アミノ基を含む。上記アミン化剤も、給湿剤に加えても良い。次に、本発明による方法で繊維材料を染色する。

【0024】所望ならば、例えばアセトン又はエタノールのような繊維反応性分散染料の溶解度を向上させるための薬剤を超臨界流体に加えても良い。

【0025】染色条件は染色しようとする繊維材料に基づいて選択する。温度は、通常は20℃～220℃、好ましくは90℃～150℃である。染色中に加えられる圧力は、一般的な温度において流体が超臨界又はほぼ臨界の状態となるのに少なくとも十分に高い圧力であるべきである。圧力は、通常は5×10<sup>6</sup>～5×10<sup>7</sup> Pa（50～500バール）であり、更に好ましくは2×10<sup>7</sup>～3×10<sup>7</sup> Pa（200～300バール）である。非限定的な例として、綿を染色するには約140℃の温度及び2.5×10<sup>7</sup>（250バール）の圧力、及び羊毛に関しては約110℃の温度及び2.5×10<sup>7</sup>（250バール）圧力が好ましい。

【0026】上記パディング法に加えて、実際の染色プロセスの前に給湿を行うこともでき、その場合、繊維材料は、用いられる染色装置の染色容器中に既に配置されている。

【0027】含水率は、例えば、所望ならば必要な添加剤が加えられている循環流体中に水又は蒸気を注入することによって、染色している間に設定することもできる。

【0028】これに関連して、改質剤として水を加えて、極性染色システムのための超臨界流体の極性を増大させると、その結果として超臨界流体中における極性染料の溶解度が増加することが、DE-A-39 06 724に記載されていることを指摘しておかなければならない。しかしながら、前記出願による方法では、繊維反応性分散染色システムは無極性である。このタイプのシステムには遊離水が存在する。対照的に、本発明においては、水には、溶解した染料に対する繊維の接触性を確保して、繊維が染料を吸収できるようにする機能がある。

【0029】本発明による方法で用いるのに適する染色装置は、当業者には公知であり、例えば論文 "Expe-

rience with the Uhde CO<sub>2</sub>-dyeing plant on technical scale", Mellind International (3), 1998 に記載されている。

【0030】本発明による方法で用いることができる反応性分散染料は、例えば DE-A-1-44 22 70 7、DE-A-20 08 811、US-A-3 9 74160、US-A-5 498 267、US-A-4 969 951、CH-A-564 515及び日本特開JP-3-247 665、JP-92/0 59347、JP-91/035 342、JP-91/032 585及びJP-91/032 587に記載されている染料から選択しても良い。

【0031】また、本発明は、超臨界又はほぼ臨界の流体中で繊維材料を染色するための装置に関するものであり、当該装置は、染色しようとする繊維材料を保持するための压力容器と、流体を当該压力容器に供給するための手段とを含み、また当該装置には、流体の相対湿度を調節するための調節手段も備わっている。本発明による装置を使用している間、流体の相対湿度は、適当な測定手段で、例えば容量計で実際の相対湿度を測定し、望ましい値から逸脱した場合には、水分を加えるか又は抽出することによって調節する。そのために、調節手段は、超臨界流体へと水分を供給するための供給手段及び/又は超臨界流体から水分を抽出するための手段を含んでも良い。供給手段は、压力容器に直接接続しても良いが、超臨界流体のための供給手段に接続しても良い。このタイプの供給手段は、例えば蒸気を注入するための注入手段を含む。凝縮器及びモレキュラーシープ材料は、超臨界流体から水分を抽出するための手段の例であり、例えば超臨界流体の循環パイプ網の中に配置しても良い。

【0032】以下に実施例を掲げて、本発明を説明する。これらの実施例では、染色効率（固定の尺度）は、適用可能なISO基準105-C06にしたがって95℃で洗浄することによって測定され、また水とアセトンとの混合物（体積比4:1；t=0.5時間）で沸騰抽出することによって測定される。

【0033】実施例1 (D-I-1)

約11重量%の固有含水率を有する、5gのシルケット加工された綿の矩形試験片を、水中脂肪族ポリアミン (Sandene) 4.8重量%の混合物で予備給湿した。その予備給湿された試験片から、その重量が43.0gになるまで水を除去した。その試験片を3回折り畳み、それを8つの同じ試験片に分け、直径12cm及び高さ45cmの円筒形高圧容器の高さ約25cmところに吊るした。粉末状でオレンジ色の反応性分散染料 (Ciba Geigyから市販されている) を、2つのフィルタープレートの間にある当該容器の底に配置した。フィルターの開口部は粉末粒子の寸法に比べて小さ

いので、染料のみがフィルターの開口部を通ることができ、溶解した形態で布と接触する。当該容器を密封し、その後に、CO<sub>2</sub>を供給ポンプによって容器の中に入れた。圧力が180バールに達したら、循環ポンプを動作させ、110リットル/時の流量で超臨界流体を容器中に循環させた。圧力が210バールに達したとき、二酸化炭素の供給を停止した。二酸化炭素の循環は2時間続けた。容器は外部から加熱した。その結果、圧力は284バールに、温度は99℃～116℃に上昇した。平均の圧力及び温度は270バール及び108℃であった。流体の平均相対湿度は58%であり、綿の含水率は8.8重量%であった。循環二酸化炭素は、最初に染料粉末と接触して、染料を含み、次に、吊るされた綿の試験片に接触して、その試験片に染料を移した。2時間後、循環ポンプを停止し、CO<sub>2</sub>を除去した。試験片は真にオレンジ色で均一に染色されていた。次に、その試験片の断片に関して、アセトンと水との混合物を用いて、この混合物の沸点において抽出試験を行った。抽出が終わった後に、染料の80%が試験片上に依然として認められた。別の断片は95℃で洗浄試験を行った。その試験後では、染料の94%が試験片上になお存在していることが認められた。これらの試験結果は染料の極めて良好な固定を示している。

【0034】同様な試験を行ったが、ここでは、綿を、アミン化剤として脂肪族ポリアミン及び助剤としてメラミンを含む水で潤湿させ、次に、流体の平均相対湿度70%、平均圧力259バール及び平均温度112℃において反応性分散染料で染色して、78%の固定度を達成したが(試験D-XI)、実施例1における染色に比べて染色が濃かった。

【0035】固定度の向上は、染色前に、50℃において苛性ソーダ溶液中脂肪族ポリアミンで処理し、次に、固定されていないポリアミンを洗い落とし、以下の実施例2にしたがって、水中メラミン1.3重量%で給湿するときに達成された。

【0036】実施例2(D-X)。

シルクネット加工された綿の矩形試験片21.5gを、50℃において水酸化ナトリウム中間脂肪族ポリアミン9.1重量%の混合物で予備給湿した。次に、その綿の試験片を、水を98.7重量%とメラミンを1.3重量%を含む溶の中に入れた。更に次に、そのようにして予備処理された綿の試験片から、その重量が43.6gになるま

で水を除去した。それを、実施例1で用いた円筒形容器の真中に吊るし、実施例1で説明した更なる手順を繰返した。平均圧力及び平均温度は267バール及び113℃であった。流体の平均相対湿度は54%であった。綿の含水率は7.9重量%であった。試験片は真にオレンジ色で均一に染色されていた。次に、その試験片の断片に関して、アセトンと水との混合物を用いて、その混合物の沸点において抽出試験を行った。抽出が終わった後に、染料の92%が試験片上に依然として存在していることが認められた。別の断片は95℃で洗浄試験を行った。その試験後では、染料の96%が試験片上になお存在していることが認められた。これらの試験結果は、染料の極めて良好な固定を示している(平均94%)。

【0037】この試験中、脂肪族ポリアミンで同様に処理されたビスコースの小試験片、絹、羊毛及びポリエステルの小試験片も染色した。それぞれの固定値は93%、94%、99%及び93%であった。

【0038】5%の低い相対ガス湿度、110℃の温度及び263バールの圧力で、この試験を繰返すと(試験D-XII)。予備処理された綿は、固定度36%で、ほんの極めてわずかに染色される。また同時に加工された絹の試験片は殆どまったく染色されず、羊毛の試験片は81%の固定度で極めてわずかに染色され、ポリエステル試験片は91%の固定度で充分に染色される。

【0039】実施例3(D-I)。

乾燥シルクネット加工された綿の矩形試験片24.6gを、水98.8重量%とメラミン1.2重量%との混合物で給湿した。絹の矩形試験片0.4g、ニット羊毛の試験片0.3g、及びポリエステルの試験片0.3gを、水とメラミンとの上記混合物で処理した。これら3つの試験片を、予備処理された綿の試験片の中に配置した。水を除去すると、綿の試験片の重量は47.3gであった。次に、実施例1で説明したのと同じ仕方で全部の試験片を染色した。平均圧力は272バールであった。平均温度は112℃であった。流体の平均相対湿度は74%であり、綿の含水率は12.3重量%であった。染色プロセス終了後に、アセトンと水との混合物を用い、当該混合物の沸点において、紡織繊維の試験片の断片を抽出した。この場合、抽出後には、染料が、絹では95%、羊毛では97%、ポリエステルでは97%及び綿では34%残留していることが認められた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.7

識別符号

F I

(参考)

D 06 M 23/06

D 06 M 23/06

D 06 P 3/14

D 06 P 3/14

D

3/66

3/66

A

3/82	3/82	E
		J
// D O 6 M 101:06	D O 6 M 101:06	
101:12	101:12	
101:16	101:16	
(72)発明者   ヘールト・フエイ・ウアレー	(72)発明者   ヘンドリック・ホーエイエル	
オランダ国、1019・エル・ウエー・アムス	オランダ国、1055・ペー・エル・アムステ	
テルダム、ジャワカード・192	ルダム、ハールレメルウエヒ・517	
	(72)発明者   イヤン・ウイレム・ヘリートセン	
	オランダ国、6602・エー・ペー・ウエイヘ	
	ン、エフエラルドウスアレーン・6	

【外国語明細書】

1. Title of Invention

METHOD FOR DYEING TEXTILE MATERIALS IN A SUPERCRITICAL FLUID

2. Claims

1. Method for dyeing textile material with one or more fibre-reactive disperse dyestuffs in a supercritical or almost critical fluid, which textile material is selected from the group consisting of silk, wool and cellulose, combinations thereof and combinations of one or more thereof with synthetic fibres, wherein the relative humidity of the fluid is in the range from 10-100% during dyeing.
2. Method according to claim 1, wherein the relative humidity of the fluid is in the range of 50-100% during dyeing.
3. Method according to claim 2, wherein the relative humidity of the fluid is approximately 75% during dyeing.
4. Method according to claim 1, wherein the supercritical fluid is selected from CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, ethane, propane or mixtures thereof.
5. Method according to claim 1, wherein the relative humidity of the fluid is regulated by adding an aqueous moistening agent to the supercritical fluid.
6. Method according to claim 1, wherein the relative humidity of the fluid is regulated by extracting moisture from the supercritical fluid.
7. Method according to claim 1, wherein prior to dyeing a moistening step for premoistening the textile material is carried out using an aqueous moistening agent.
8. Method according to claim 5, wherein the aqueous moistening agent comprises an auxiliary for increasing the accessibility of the fibres for the dyestuff.
9. Method according to claim 8, wherein the auxiliary is selected from melamine, urea or thiodiethylene glycol.
10. Method according to claim 5, wherein the aqueous moistening agent comprises a reaction-promoting auxiliary for promoting the reaction between the reactive disperse dyestuff and the textile material.
11. Method according to claim 10, wherein the reaction-promoting auxiliary is selected from pyridine or ammonium salts.



12. Method according to claim 5, wherein the aqueous moistening agent comprises an aminating agent.
13. Method according to claim 1, wherein the dyeing is carried out at a temperature in the range from 20-220°C, preferably 90-150°C.
14. Method according to claim 1, wherein the dyeing is carried out at a pressure in the range from  $5 \times 10^4$ - $5 \times 10^1$  Pa (50-500 bar), preferably  $2 \times 10^1$ - $3 \times 10^1$  Pa (200-300 bar).
15. Device for dyeing textile material in a supercritical or almost critical fluid, comprising a pressure vessel for holding the textile material which is to be dyed and means for supplying the fluid to the pressure vessel, which device is also provided with regulating means for regulating the relative humidity of the fluid.
16. Device according to claim 15, wherein the regulating means comprise supply means for supplying moisture.
17. Device according to claim 15, wherein the regulating means comprise means for extracting moisture from the supercritical fluid.

### 3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a method for dyeing textile material with one or more fibre-reactive disperse dyestuffs in a supercritical or almost critical fluid, which textile material is selected from the group consisting of silk, wool and cellulose, combinations thereof and combinations of one or more thereof with synthetic fibres.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

A dyeing method of this type for dyeing wool and wool-containing fabrics is known from the article "Wolle färben ohne Wasser. Möglichkeiten und Grenzen überkritischer Fluide" in DWI Reports 122 (1999). In this article, it is stated that modification of supercritical carbon dioxide with water, although increasing the solubility of a conventional wool dyestuff in the supercritical fluid and considerably increasing the dyeing, causes damage to the fibres at dyeing temperatures of over 100°C. An increase in the temperature is desirable in order to raise the dyeing rate. Fibre reactive disperse dyestuffs are not subject to the problem of a (too) low solubility. It is reported that the most important advantage of fibre-reactive disperse dyestuffs is that the washfastness and fastness to rubbing are good.

The dyeing of textile materials in a supercritical fluid per se is already known from DE-A1-39 06 724. In this known method according to DE-A1-39 06 724, a supercritical fluid which contains one or more dyestuffs is made to flow onto and through a textile substrate which is to be treated. The type of fluid is in this case selected as a function of the dyeing system, which system is determined by the type of dyestuff and the type of textile material. Optionally modified polar (dipolar) supercritical fluids or mixtures thereof are selected for polar dyeing systems, such as water-soluble reactive dyestuffs, acid dyestuffs and basic dyestuffs. One example of a modifying agent for changing the polarity of supercritical CO<sub>2</sub> is water, so that the dyestuff used dissolves better in the supercritical fluid. Nonpolar fluids are used for nonpolar dyeing

systems, such as disperse dyestuff systems. For textile materials which contain both nonpolar and polar fibres and are therefore dyed using different types of dyestuffs, it is proposed in DE-A-39 06 /24 for these materials to be dyed in a plurality of steps, each step using a system of dyestuff and supercritical fluid which is suitable for one type of fibre. CO<sub>2</sub> as nonpolar supercritical fluid gives good results for dyeing textile materials made from the synthetic fibres of polyester and acetate using disperse dyestuffs, as is also described DE-A1-43 32 219. It is assumed that carbon dioxide dissolves in hydrophobic fibres of the textile material, such as the abovementioned polyester and acetate fibres, with the result that these fibres swell (cf. EP-B1-0 222 207, in which this effect is described), so that the uptake of the disperse dyestuff is improved. However, the above technique cannot readily be used for hydrophilic fibres, such as wool, silk and cellulose (cotton, viscose) fibres, with the conventional water-soluble acid or reactive dyestuffs or with disperse dyestuffs. To make it possible to dye textile materials which contain wool, silk or cellulose, if desired in combination with synthetic fibres such as polyamide fibres or polyester fibres, for this purpose it is proposed in the abovementioned DE-A1-43 32 219 for the textile materials to be pretreated with a hydrophobic finishing agent ("Ausrüstmittel") prior to the dyeing in supercritical CO<sub>2</sub> with a disperse dyestuff. This pretreatment can be carried out as a separate step by bringing the textile material into contact with an aqueous solution of the finishing agent, if desired with heating, after which the pretreated textile material is thoroughly pressed and dried under conditions which are such that the hydrophobic finishing agent cures or crosslinks with the fibre. The pretreatment with the finishing agent may also be carried out directly in an autoclave in an atmosphere of supercritical CO<sub>2</sub>. However, the washfastness and fastness to rubbing of textile materials which have been pretreated in this way and dyed are lower than the fastnesses which are required and can be achieved with the conventional acid or reactive dyestuffs which have been dissolved in water. This shortcoming is described in DE-A1-44 22 701. Incidentally, it is pointed out here that acid and alkaline dyestuffs do not form a covalent bond, but rather a much weaker ionic bond. When textile which has been dyed with dyestuffs of this type is rinsed or washed, contamination is released on account of the poor fixation of the dyestuffs to the textile. According to the dyeing method which is described in this latter application, for

dyeing cellulose-containing substrates with fibre-reactive disperse dyestuffs in supercritical CO<sub>2</sub>, the substrate is previously modified with compounds which contain amino groups, with the result that even and colourfast colours with good washfastness and fastness to rubbing are obtained. The fibre-reactive disperse dyestuffs used are dyestuffs which in addition to the fibre-reactive group do not contain any group which makes them soluble in water, and the fibre-reactive group itself is not or does not comprise a group which makes the dyestuff soluble in water. The term "fibre reactive" in general refers to those molecule parts which can react and form a covalent bond with hydroxyl groups, for example of cellulose, or with amino and thiol groups, for example of wool and silk, of synthetic polymers, such as polyamides, and with amine-treated cellulose. The dyestuff therefore reacts with the fibres, so that a covalent bond is formed between the dyestuff and the fibre. A fibre-reactive disperse dyestuff of this type can be well fixed in cellulose and polyester materials on the basis of the chemical structure. However, the fixation of the dyestuff in polyester material is based on the penetration of the dyestuff into swollen polyester fibres, the dyestuff being mechanically "anchored" in the fibre when the swelling is eliminated at the end of the dyeing process. In the method described in the examples of DE-A1-44 22 707, a cotton-containing fabric is pretreated in accordance with a procedure which is known from EP-A1-0 545 476 and is then dried, after which the supercritical dyeing is carried out in an autoclave in which a dyestuff and a quantity of solid CO<sub>2</sub> are placed.

Currently, an increasing number of textile materials are being demanded and developed which are composed of different materials, for example purely of natural fibre materials, such as 80% cotton with the addition of 20% silk or wool, or combinations of natural fibre materials of this type with synthetic fibre materials, such as polyester and polyamide.

It has therefore been found that there is still a need for improvements and/or simplifications to the methods for dyeing textile materials in a supercritical fluid, in particular for combined textile materials which contain natural fibres, in particular based on cellulose (cotton, viscose).

It is an object of the present invention to provide a relatively simple and inexpensive method for dyeing a wide range of materials which contain at least one of the textile materials

cellulose, wool or silk using one or more fibre-reactive disperse dyestuffs, resulting in colourfastnesses and washfastnesses which are comparable to or better than those achieved with reactive dyestuffs which are normally used for dyeing in water.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

According to the invention, to this end the method of the type described in the introductory part is characterized in that the relative humidity of the fluid is in the range from 10-100% during dyeing.

The term supercritical fluid is understood as meaning a fluid in which the pressure and/or the temperature is/are above the critical pressure and/or critical temperature which is/are characteristic of the fluid in question. Examples of supercritical fluids which can possibly be used include, inter alia, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, the lower alkanes, such as ethane and propane, and mixtures thereof. In practice, the explosion limits and toxicity values also play an important role in the composition of the fluid.

The dyeing method according to the present invention is carried out under supercritical or almost critical conditions. This is contrary to WO 97/1743, wherein a continuous process for the application of textile treatment compositions to textile materials is disclosed. Therein the textile treatment composition such as a dipolar water soluble CI dye is dissolved in a supercritical fluid, however the application itself occurs under atmospheric conditions.

When carrying out the method according to the invention, it is ensured that a quantity of water is present and remains in the supercritical fluid, so that the relative humidity of the fluid lies between 10% and 100%, 100% representing the maximum molecular solubility of water in the supercritical fluid. If the relative humidity of the fluid is below 10%, the natural textile materials are too dry, and consequently the uptake of the dyestuff leaves something to be desired. It has even been found that dry CO<sub>2</sub> is capable of extracting some of the moisture which is naturally present in the textile materials, making the fibres less accessible to the dyestuff so that they are not dyed or are only slightly dyed. These natural, normal moisture contents for the various textile materials, based on the dry textile substrate, are approximately:

wool	14.5% by weight
cotton	11.0% by weight

viscose	13.5% by weight
silk	10.5% by weight
polyester	0.5% by weight
polyamide	4.0% by weight.

These moisture contents are based on the weight of the dry textile material in accordance with the following equation:

$$\text{Moisture content (\%)} = \frac{m_w - m_d}{m_d} 100\%$$

where  $m_w$  is the mass of the textile material in the moist or wet state and  $m_d$  is the mass of the textile material in the dry state under normal climatic conditions ( $T = 20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$  and  $\text{RH} = 65\% \pm 2\%$ ).

If dyeing is carried out with a relative humidity of the fluid which is over 100%, there is free water in the system, which may cause rings to be formed in/on the textile material. There may even be a (polar) liquid film on the textile material, which makes transfer of the nonpolar dyestuff difficult.

Maintaining the relative humidity of the fluid in the range from 10 to 100% during the dyeing ensures that the textile material remains sufficiently moist and therefore is and remains sufficiently accessible for the uptake of the dyestuff. Furthermore, it is assumed that cotton with water forms a stronger nucleophilic reagent for fixation of the dyestuff than dry cotton.

Good fixation of the dyestuff is necessary if good washfastness and fastness to rubbing are to be obtained. For this purpose, the fixation is to take place by means of a nucleophilic reaction between the reactive groups of the dyestuff, on the one hand, and the fibre, on the other hand, for which reaction moisture is required and which reaction leads to the dyestuff being covalently bonded to the fibres of the textile material.

The way in which the relative humidity of the fluid is set and maintained in the range from 10-100% during the method is not critical. The possibilities include injection of water into the supercritical fluid, pretreatment of the textile material with water and extraction of water with the aid, for example, of molecular sieves or a condenser. The relative humidity can be measured using a capacitance meter.

#### DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

The relative gas humidity is advantageously in the range

from 50-100%, more preferably 60%, in particular is approximately 75%. It has been found that a relative humidity of the fluid of approximately 75% is advantageous for dyeing cotton and silk with a view to the dyeing and fixation. With a view to dyeing wool and viscose, the relative humidity of the fluid is advantageously in the range from 60-100%, although with a view to fixation a relative humidity of approximately 75% is once again preferred ( $T=15^{\circ}\text{C}$  and  $p=260$  bar).

Very good fixation for silk and wool is achieved with the aid of the method according to the invention, with 95-99% of the dyestuff being covalently bonded.

To obtain good fixation of the fibre-reactive disperse dyestuff which is used in the method according to the invention to cellulose-containing textile materials, it is advantageous to modify the reactive groups of the cellulose, as described, for example, in the abovementioned publication DE-A1-44 22 707, the substrate being modified prior to dyeing. A more general description of the modification of cotton is given by R.B.M. Holweg et al., "Reactive cotton", 18th IFATCC Congress 1999, Copenhagen, 8-10 September 1999, pp. 58-64. For this modification, so-called aminating agents are used, which contain amino groups which react with and are thus fixed to the cellulose fibres via a covalent bond. For use in  $\text{CO}_2$ , it is common to use aminating agents with primary and/or secondary amino groups, with which the reactive groups of the fibre-reactive disperse dyestuff can react and form a covalent bond. One example of an agent of this type is an aliphatic polyamine, available from Clariant, which gives secondary amino groups to the cellulose fibres. These aminating agents may also be small molecules, as described in US-A-1 719 970.

It will be understood that, strictly speaking, it is not necessary for the relative humidity of the fluid to be maintained in the range from 10-100% for synthetic fibres, such as polyester and polyamide fibres, if present in the textile material, since these materials, on account of supercritical fluid being dissolved in the synthetic fibres, already have a relatively great accessibility for the dyestuff. It has been found that, when dyeing polyester using the method according to the invention, no unacceptable negative results are obtained for either dyeing or fixation. It is thus also possible for textile materials which are composed of a combination of natural fibres and synthetic fibres to be dyed simultaneously and under the

same conditions, in particular with the same fluid and the same dyestuff.

For cellulose, the desired relative humidity of the fluid is advantageously set by subjecting the textile material to a moistening step for premoistening the textile material with an aqueous moistening agent prior to the dyeing. The aqueous moistening agent may, for example, be water, to which, if desired, additives are added.

The moistening step may, for example, be carried out using the padding method (foulard), in which the textile material is passed through a bath of the aqueous moistening agent and then the material is squeezed until the desired moisture content is reached.

The aqueous moistening agent may contain at least one auxiliary. In particular, the moistening agent may contain one or more agents which promote the accessibility of the fibres of the textile materials for the dyestuff, such as the preferred melamine, urea or thiodiethylene glycol.

Another auxiliary which can be considered for use in the moistening agent is a reaction-accelerating auxiliary for accelerating the reaction between the reactive disperse dyestuff and the textile material. Examples of these auxiliaries include, inter alia, pyridine or ammonium salts. These reaction accelerators often contain tertiary and quaternary amino groups. The abovementioned aminating agents may also be added to the moistening agent. Then, the textile material is dyed in accordance with the method according to the invention.

If desired, an agent for promoting the solubility of the fibre-reactive disperse dyestuff, such as acetone or ethanol, may be added to the supercritical fluid.

The dyeing conditions are selected on the basis of the textile material to be dyed. The temperature is usually in the range from 20-220°C, preferably 90-150°C. The pressure which is applied during dyeing should be at least sufficiently high for the fluid to be in the supercritical or almost critical state at the prevailing temperature. The pressure is usually in the range from  $5 \times 10^6$ - $5 \times 10^7$  Pa (50-500 bar), more preferably  $2 \times 10^6$ - $3 \times 10^7$  Pa (200-300 bar). As non-limiting examples, it is possible to mention a temperature of approximately 140°C and a pressure of approximately  $2.5 \times 10^7$  Pa (250 bar) for dyeing cotton, while for wool a temperature of approximately 110° and a pressure of approximately  $2.5 \times 10^7$  Pa (250 bar) are



preferred.

In addition to the padding method mentioned above, the moistening can also be carried out prior to the actual dyeing process, in which case the textile material is already in a dyeing vessel of the dyeing device used.

The moisture content can also be set during the dyeing itself, for example by injection of water or steam into the circulating fluid, to which, if desired, the necessary additives are added.

In this context, it should be pointed out that adding water as modifying agent in order to increase the polarity of the supercritical fluid for polar dyeing systems is described in DE-A-39 06 724, with the result that the solubility of the polar dyestuffs in the supercritical fluid is increased. However, in the method according to the present application the fibre-reactive disperse dyeing systems are apolar. Free water is present in a system of this type. By contrast, in the present invention the water has the function of ensuring the accessibility of the fibres for the dissolved dyestuff, so that the fibres are able to take up the dyestuff.

A dyeing device which is suitable for use in the method according to the invention is known in the specialist field and is described, for example, in an article entitled "Experience with the Uhdo CO<sub>2</sub>-dyeing plant on technical scale", Melliand International (3), 1998.

The reactive disperse dyestuffs which can be used in the method according to the invention may be selected from the dyestuffs which are mentioned, for example, in DE-A1-44 22 707, DE-A-20 08 811, US-A-3 974 160, US-A-5 498 267, US-A-4 959 951, CH-A-564 515 and Japanese patent publications JP-3-247 665, JP 92/059 347, JP 91/035 342, JP 91/032 585 and JP 91/032 587.

The present invention also relates to a device for dyeing textile material in a supercritical or almost critical fluid, comprising a pressure vessel for holding the textile material which is to be dyed and means for supplying the fluid to the pressure vessel, wherein the device is also provided with regulating means for regulating the relative humidity of the fluid. During use of the device according to the invention, the relative humidity of the fluid is regulated by measuring the actual relative humidity with suitable measuring means, for example with a capacitance meter, and, in the

event of deviation from the desired value, either adding moisture or extracting moisture. For this purpose, the regulating means may comprise supply means for supplying moisture and/or means for extracting moisture to/from the supercritical fluid. The supply means may be directly connected to the pressure vessel but may also be connected to the supply means for the supercritical fluid. Supply means of this type comprise, for example, injection means for the injection of steam. A condenser and a bed of molecular sieve material are examples of means for extracting moisture from the supercritical fluid, which may be arranged, for example, in the circulation pipe network of the supercritical fluid.

The present application is explained below with reference to the following examples. In these examples, the dyeing efficiency (measure of the fixation) is determined by washing at 95°C in accordance with the applicable ISO standard 105-C06, and determined with a boiling extraction with a mixture of water and acetone (volumetric ratio 4:1; t=0.5 h).

#### EXAMPLE 1 (D-III)

A rectangular piece of mercerized cotton weighing 21.5 g, with a natural moisture content of approx. 11% by weight, was premoistened with a mixture of 4.8% by weight aliphatic polyamine (Sandene) in water. Water was removed from the premoistened piece until it weighed 43.0 g. The piece was folded three times, so that it was divided into eight identical pieces, and was suspended at a height of approximately 25 cm in a cylindrical high-pressure vessel with a diameter of 12 cm and a height of 45 cm. A pulverulent orange reactive disperse dyestuff (available from Ciba Geigy) was placed in the bottom of the vessel, between two filter plates. The filter openings were smaller than the dimensions of the powder particles, so that the dyestuff was only able to flow through the filter openings and come into contact with the cloth in dissolved form. The vessel was sealed, after which CO<sub>2</sub> was pumped into the vessel with the aid of a feed pump. Once a pressure of 180 bar had been reached, a circulation pump was activated, so that the supercritical fluid circulated through the vessel at a flowrate of 110 l/h. When a pressure of 210 bar was reached, the supply of CO<sub>2</sub> was stopped. The circulation of CO<sub>2</sub> was continued for two hours. The vessel was heated on the outside, with the result that the pressure rose to 284 bar and the temperature rose from 99°C to 116°C. The mean pressure and temperature were 270 bar and 108°C. The mean relative humidity of the

fluid was 58%, while the cotton had a moisture content of 8.8% by weight. The circulating CO<sub>2</sub> was first brought into contact with the dyestuff powder, so that the CO<sub>2</sub> was laden with dyestuff, and was then brought into contact with the suspended piece of cotton, to which the dyestuff was transferred. After two hours, the circulation pump was stopped and the CO<sub>2</sub> removed. The piece was very orange and evenly dyed. A section of the piece was then subjected to an extraction test using a mixture of acetone and water at the boiling point of this mixture. After the end of the extraction, 80% of the dyestuff was found still to be on the piece. Another section was subjected to a washing test at 95°C. Once it had finished, 94% of the dyestuff was found still to be present on the piece. The results of these tests indicate a very good fixation of the dyestuff.

When carrying out similar tests, in which cotton was wetted with water which contained an aliphatic polyamine as aminating agent and melamine as auxiliary, and was then dyed with the reactive disperse dyestuff at a mean relative humidity of the fluid of 70%, a mean pressure of 259 bar and a mean temperature of 112°C, a degree of fixation of 78% was achieved (test D-XI), but with a deeper dyeing than in Example 1.

An improvement to the degree of fixation was achieved when the cotton, prior to dyeing, was treated with the aliphatic polyamine in caustic soda solution at 50°C and then, after the unfixed polyamine had been rinsed out, it is moistened with 1.3% by weight melamine in water in accordance with Example 2 below.

#### EXAMPLE 2 (D-X)

A rectangular piece of mercerized cotton weighing 21.5 g was premoistened with a mixture of 9.1% by weight aliphatic polyamine in NaOH at 50°C. The piece of cotton was then placed in a bath comprising 98.7% by weight water and 1.3% by weight melamine. Water was then removed from the piece of cotton which had been pretreated in this way, until the weight was 43.6 g. This cloth was suspended in the middle of the cylindrical vessel used in EXAMPLE 1, and the further procedure described in that example was repeated. The mean pressure and temperature were 267 bar and 113°C. The mean relative humidity of the fluid was 54%. The moisture content of the cotton was 7.9% by weight. The piece was very orange and evenly dyed. A section of the piece was then subjected to an extraction test using a mixture of acetone and water at the boiling point of this mixture. After the end of the extraction, 92% of the dyestuff was found still to be

present on the piece. Another section was subjected to a washing test at 95°C. After the end of this test, 96% of the dyestuff was found still to be present on the piece. The results of these tests indicate very good fixation (mean 94%) of the dyestuff.

During this test, small pieces of viscose which had likewise been treated with the aliphatic polyamine, silk, wool and polyester were also dyed (cf. also EXAMPLE 3), and mean fixation values of 93, 94, 99 and 93%, respectively, were obtained.

When this test is repeated at a low relative gas humidity of 5% and  $T=110^{\circ}\text{C}$  and  $p=263$  bar (test D-XIII), the pretreated cotton is only very slightly dyed, with a degree of fixation of 36%. The piece also processed at the same time, of silk is scarcely dyed at all, the piece of wool is very slightly dyed with a degree of fixation of 81% and the polyester is well dyed with a degree of fixation of 91%.

#### EXAMPLE 3 (D-I)

A rectangular piece of dry, mercorized cotton weighing 24.6 g was moistened with a mixture of 98.8% by weight water and 1.2% by weight melamine. In addition, a rectangular piece of silk weighing 0.4 g, a piece of knitted wool weighing 0.3 g and a piece of polyester weighing 0.3 g were treated with the above mixture of water and melamine. These three pieces were placed in the pretreated piece of cotton. After removal of water, the weight of the piece of cotton was 47.3 g. Then, the complete set was dyed in the same way as described in EXAMPLE 1. The mean pressure was 272 bar. The mean temperature was  $112^{\circ}\text{C}$ . The mean relative humidity of the fluid was 74%, while the cotton had a moisture percentage of 12.3% by weight. After the dyeing process had finished, sections of the pieces of textile were extracted using a mixture of acetone and water at the boiling point of this mixture. In this case, it was found that, after extraction, 95% remained on the silk, 97% remained on the wool, 97% remained on the polyester and 34% remained on the cotton.

## 1. Abstract

In a method for dyeing textile material with one or more fibre-reactive disperse dyestuffs in a supercritical or almost critical fluid, such as  $\text{CO}_2$ , which textile material is selected from the group consisting of silk, wool and cellulose, combinations thereof and combinations of one or more thereof with synthetic fibres, such as polyester and/or polyamide, the relative humidity of the fluid is in the range from 10-100% during dyeing. Textile materials which have been dyed with the aid of this method have properties which are at least equal to those of textile materials of the same type which have been dyed in the traditional manner using water-soluble dyestuffs. A device for carrying out the dyeing method is also disclosed.